

Zur Streitfrage

über das

Kolbe'sche Salicylsäure-Patent.

Mitgetheilt

von

Dr. F. von Heyden.



DRESDEN.

R. v. Zahn's Verlag.

1877.

Die chemische Fabrik auf Actien (vormals E. Schering) zu Berlin hat sich veranlasst gefunden, in einer kürzlich erschienenen Broschüre:

„Der Rechtsstreit in der Patentangelegenheit, betreffend die Salicylsäure, zwischen der chemischen Fabrik auf Actien (vormals E. Schering) in Berlin und dem Professor Dr. H. Kolbe in Leipzig“

das seiner Zeit ertheilte Patent auf eine neue Methode der Salicylsäure-darstellung und die hierauf bezüglichen Entscheidungen der Königlich Preussischen Behörden in einer Weise anzugreifen, dass eine anderweite sachgemässe Klarlegung dieser Angelegenheit nothwendig erscheint. Ich bin daher der Königlich Sächsischen Regierung zum grössten Dank verpflichtet, dass dieselbe mich auf mein Ansuchen in den Stand gesetzt hat, ein competentes technisches und ausführliches Gutachten veröffentlichen zu dürfen, welches in völlig objectiver Weise, frei von spitzfindiger Deutelei, lediglich den Standpunkt strengster Wissenschaftlichkeit für sich beanspruchend, geeignet ist, die Streitfrage von der Bahn sophistischen Wortgefechts und willkürlicher Interpretationen auf den Weg des einfachen Rechtes und der historischen Entwicklung zurückzuführen.

Ich übergebe demnach die folgende Correspondenz und das erwähnte Gutachten der technischen Deputation des Königl. Sächsischen Ministeriums des Innern hiermit dem allgemeinen Urtheil:

I.

Herrn Professor Dr. Schmitt
hierselbst.

Dresden, den 21. December 1876.

Euer Hochwohlgeboren beehre ich mich nachstehendes Gesuch ganz ergebenst vorzutragen:

Von Berlin aus ist mir die Mittheilung zugegangen, dass die chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) daselbst mittelst einer Eingabe bei der Königlich sächsischen Regierung das s. Z. dem Geheimrath Prof. Dr. H. Kolbe ertheilte und von mir allein vertretene Patent auf eine neue Methode der Salicylsäure-Darstellung anzufechten versucht hat, um vermuthlich eine Aufhebung desselben herbeizuführen.

Auf eine diesbezügliche Anfrage bei dem Königlichen Ministerium des Innern erhielt ich die Bestätigung jener Thatsache und zugleich den Bescheid, dass das Königliche Ministerium ein Gutachten der technischen Deputation eingefordert habe, welches mitzutheilen dasselbe jedoch noch nicht in der Lage sei. Nachdem Euer Hochwohlgeboren als Referent mir in dieser Sache bezeichnet worden, wage ich es Hochdieselben in Ansehung der hohen Wichtigkeit dieser Angelegenheit ganz ergebenst zu bitten, mir gütigst, wenn irgend thunlich, Mittheilung von dem qu. Gutachten machen zu wollen, in der Voraussetzung, dass das Königliche Ministerium die Genehmigung hierzu um so weniger versagen wird, als gerade die vorliegende Frage geeignet ist, zu zeigen, wie leicht ein sogenanntes „Nacherfinden“ hochwichtiger, von aller Welt erst angestaunter Arbeiten stattfindet und wie sehr Noth es thut, uns vor diesen Nacherfindern und Nachentdeckern zu schützen.

Genehmigen Sie, Herr Professor, den Ausdruck grösster Hochachtung, mit der ich bin

Euer Hochwohlgeboren

ganz ergebener

(gez.) Dr. F. von Heyden.

II.

Herrn Dr. phil. F. von Heyden, Hochwohlgeboren

dahier.

Dresden, den 17. Januar 1877.

Ihrem Ersuchen, Ihnen das Gutachten zur geeigneten Publikation mitzutheilen, welches ich als Mitglied der technischen Deputation zu dem bei dem hohen Ministerium des Innern gestellten Antrag der chemischen Fabrik auf Actien in Berlin um Aufhebung des an Professor Dr. Kolbe in Leipzig ertheilten Patenten, ausgearbeitet habe, konnte ich nicht ohne weiteres entsprechen;

ich bedurfte vielmehr, da es sich um Veröffentlichung eines amtlichen Schriftstücks handelt, zur Erfüllung Ihres Wunsches erst der Erlaubniss des hohen Ministeriums. Ich freue mich nun, dass mir diese heute ertheilt wurde, denn ich halte es bei dem jetzigen Stande des leidigen Patentstreites für absolut geboten, dass die amtlichen Gutachten, die in dieser Sache abgegeben wurden, veröffentlicht werden, weil die Behörden, welche die Patentirung der Erfindung von Kolbe befürwortet haben, durch das öffentliche Vorgehen der chemischen Fabrik auf Actien in dieser Patentsache direkt angegriffen werden.

Ich trete selbstverständlich für den Inhalt des Gutachtens persönlich ein, muss aber die Bedingung stellen, dass die Publikation ohne weitere Zusätze und Polemik erfolgt.

Hochachtungsvoll

Ihr

ergebener

(gez.) Dr. R. Schmitt,

Professor am Polytechnikum.

III.

Gutachten der technischen Deputation

des Königlich Sächsischen Ministeriums des Innern.

Die Direction der chemischen Fabrik auf Actien (vormals E. Schering) in Berlin, vertreten durch E. Schering und J. F. Holtz, hat bei dem Hohen Ministerium des Innern den Antrag gestellt, dass das am 12. Februar 1874 unter No. 3575 für Geh. Hofrath, Professor Dr. H. Kolbe in Leipzig ausstgeellte Patent:

„Auf eine künstliche Darstellung von Salicylsäure, sowie der mit dieser isomeren und homologen Säuren“,

als nicht zu Recht bestehend, aufgehoben werde, und zwar begründet sie diesen ihren Antrag wie folgt. —

Professor Kolbe habe Salicylsäure auf synthetischem Wege zuerst dargestellt und zwar einmal durch Einwirkung von Kohlensäure auf ein Gemenge von Phenol und Natriummetall und es sei diese Methode in seinem Lehrbuch der organischen Chemie vom Jahre 1860 Bd. 2 pag. 248 ausführlich beschrieben. Dazu bemerken die Antragsteller, dass aus Phenol und Natrium ohne Einwirkung von Kohlensäure lediglich Phenol-Natrium sich bildet. Dann aber habe Professor Kolbe festgestellt, dass Salicylsäure sich gleichfalls bildet, wenn Kohlensäure auf fertig gebildetes Phenol-Natrium einwirkt, so dass demnach die Kohlensäure die Bildung des salicylsauren Natrons nicht nur veranlasst, wenn metallisches Natrium mitwirkt, sondern dass die Säure selbst auch entsteht, wenn auf Phenol-Natrium (fertig gebildetes) Kohlensäure in der Hitze einwirkt. — Diese Thatsache, welche die Basis seiner nunmehr patentirten Darstellungsweise

sei, habe Professor Kolbe schon im Jahre 1860 in seinem Lehrbuch der organischen Chemie Band 2. pag. 249 vollständig publicirt und zum Gemeingut gemacht, es könne desshalb eine Patentirung dieses Verfahrens im Jahre 1874 nicht mehr stattfinden. Die Stelle aus dem Lehrbuch von Kolbe, welche diese Behauptung beweisen soll, wird wörtlich angeführt und hat folgende Fassung:

„Dass das fertig gebildete Phenyl oxyd-Natron, wenn man es in einem Strom von trockner Kohlensäure erhitzt, sich partiell in salicylsaures Natron umwandelt, ist durch Versuche erwiesen.“

Weiter citiren die Antragsteller als auf diese Darstellung bezüglich, den nun folgenden Satz aus dem Lehrbuch Kolbe's:

„Um die Salicylsäure aus jenem Gemisch ihres Natronsalzes mit phenyloxydkohlensaurem Natron und freiem Phenyloxydhydrat zu gewinnen, wird das Ganze mit Wasser übergossen, dann bis zur deutlich sauren Reaction mit Salzsäure versetzt, und die wässerige Lösung sammt der oben aufschwimmenden starken Oelschicht mit concentrirter wässriger Lösung von kohlensaurem Ammoniak wiederholt tüchtig durchgeschüttelt. Die von dem Phenyloxydhydrat nun möglichst gut getrennte, alkalisch reagirende wässerige Lösung wird durch Kochen eingeeengt, und sobald sie anfängt sauer zu werden, filtrirt und mit Salzsäure versetzt. Die hierdurch ausgeschiedene Salicylsäure ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser mit Zusatz von etwas reiner Thierkohle chemisch rein.“

Wie nun die Synthese der Salicylsäure durch die Einwirkung von Kohlensäure auf fertiges Phenol-Natrium schon vor dem Jahr 1874 bekannt gewesen sei, so wäre auch, so argumentiren die Antragsteller weiter, die Herstellung des Phenol-Natrium's nicht neu, denn schon der Entdecker des Phenols, Runge, habe wenigstens das sich ganz gleich verhaltende Phenolkalium durch Einwirkung von kaustischem Kali auf Phenol dargestellt und diese Bereitungsweise der Phenol-Salze gebe selbst das kurzgefasste Lehrbuch von Strecker vom Jahr 1867 pag. 387 an. Das Phenol-Natrium werde auch schon seit längerer Zeit aus Phenol und Natronlauge in grösserer Menge in den chemischen Fabriken und speciell in ihrer Fabrik in Berlin hergestellt.

Nach Allem diesem bleibe also von dem patentirten Verfahren, Salicylsäure herzustellen, welches nach der anliegenden englischen Patentspecification vom 9. April 1874 No. 595 in den beiden Punkten beruhe:

- 1) in der Fertigstellung von Phenol-Natrium, nämlich durch Neutralisation von Natron und Carbonsäure und Austrocknen;
- 2) in der Einwirkung heisser Kohlensäure in der Hitze auf dieses fertige Phenol-Natrium

nichts übrig, was neu und bis zum Jahre 1874 unbekannt gewesen wäre, worauf hin die Patentirung hätte erfolgen können. —

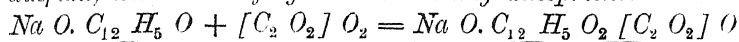
Zur Beurtheilung dieser angeblichen Beweise für die Rechtswidrigkeit des an Professor Kolbe ertheilten Patentes, dient Folgendes.

Zunächst ist als richtig anzuerkennen, dass das Verfahren Salicylsäure darzustellen, welches für Professor Kolbe in Sachsen patentirt wurde, in den wesentlichen Punkten mit der Publikation, welche durch die englische Patent-specification No. 595 vom Jahr 1874 erfolgte, übereinstimmt.

Die ganze Begründung des Antrags stützt sich darauf, dass Professor Kolbe in seinem Lehrbuch der organischen Chemie vom Jahre 1860 pag. 249 in der wörtlich angeführten Stelle sein jetzt patentirtes Verfahren veröffentlicht habe. Dieses Citat ist aber von den Antragstellern *absolut falsch* aufgefasst, denn es ist ein grosser Irrthum, dass der zuerst angeführte Satz, welcher von der Bildung der Salicylsäure aus fertig gebildetem Phenol-Natrium und Kohlensäure handelt, mit dem weiteren Satz, der mit den Worten beginnt „Um Salicylsäure aus **jenem** Gemisch etc.“, so in Verbindung gebracht wird, als wenn die nun folgende Beschreibung der Reinigung der Salicylsäure, sich auf die Säure bezöge, welche aus dem fertig gebildeten Phenol-Natrium und Kohlensäure entsteht. Dieses ist ein unbegreifliches Missverständniss, was sofort in die Augen springt, wenn man die ganze Beschreibung der Synthese, die vom letzten Absatz pag. 248 beginnt, durchliest. Dieselbe lautet:

„Endlich lässt sich die Salicylsäure auch aus Phenyl-oxydhydrat und Kohlensäure, deren Bestandtheile sie enthält, direct zusammensetzen. (Kolbe und Lautemann, Annalen der Chemie. Bd. 115. S. 201.) Dieses gelingt auf die Weise, dass man trockene Kohlensäure in gelinde erhitztes Phenyl-oxydhydrat leitet, welches den Boden einer Digerirflusche höchstens einen Zoll hoch bedeckt, und in dieses kleine Stückchen von Natrium wirft. Sofort beginnt die Auflösung desselben unter lebhafter Wasserstoffentwicklung. In einem gewissen Stadium des Zersetzungsprocesses wird die Flüssigkeit trübe, setzt bald darauf eine krystallinische Substanz ab und verdickt sich in Folge davon in dem Maasse, dass das Natrium sich nur schwierig mehr auflöst. Man muss dann die Masse, unter stetem gelinden Erwärmen mit einer kleinen Spiritusflamme, beständig umrühren und darf überhaupt von vornherein nur soviel Natrium zusetzen, dass, wenn die Flüssigkeit sich verdickt, nur noch wenig davon ungelöst ist. Zuletzt hat man nach gut geleiteter Operation einen schneeweissen steifen Brei, welcher neben unverändertem Phenyl-oxydhydrat hauptsächlich phenyl-oxydkohlensaures Natron, ausserdem aber nicht unbedeutende Mengen von salicylsaurém Natron enthält. Die Bildung des letzteren aus dem primär erzeugten

Phenyloxyd-Natron und Kohlensäure erklärt sich dadurch, dass die Kohlensäure eins ihrer extraradicalen Sauerstoffatome an das Phenyloxyd abgibt, damit Oxyphenyl erzeugend, welches letztere die Stelle des eliminirten Sauerstoffs der Kohlensäure ausfüllt, wie sich in folgender Gleichung ausspricht:



Phenyloxyd-Natron.

salicylsaures Natron.

Dass das fertig gebildete Phenyloxyd-Natron, wenn man es in einem Strom von trockner Kohlensäure erhitzt, sich partiell in salicylsaures Natron umwandelt, ist durch Versuche erwiesen.

Um die Salicylsäure aus jenem Gemisch ihres Natronsalzes mit phenyloxydkohlensaurem Natron und freiem Phenyloxydhydrat zu gewinnen etc.“

Diesen letzten Satz beziehen, wie schon gesagt, die Antragsteller auf den vorhergehenden Zwischensatz in der Art, als ob die nun folgende Beschreibung sich auf die Reindarstellung der Salicylsäure bezöge, die aus dem fertigen Phenol-Natrium und Kohlensäure partiell gewonnen werden kann, dieselbe bezieht sich aber ohne jeden Zweifel auf die Salicylsäure, die in **jenem** Gemisch, welches das Resultat der Einwirkung von metallischem Natrium auf Phenol und Kohlensäure ist, und dessen Darstellung in der obigen Auseinandersetzung so genau angegeben wurde. Mit anderen Worten, Kolbe setzt seine detaillirte Beschreibung der Darstellung der Salicylsäure aus Phenol, durch Einwirkung von Natrium und Kohlensäure, mit dem Absatz „*Um die Salicylsäure*“ einfach fort. Ueber die Darstellung dieser Säure aus fertigem Phenol-Natrium und Kohlensäure bemerkt er nur kurz in dem eingeschobenen Zwischensatz, „*dass das fertig gebildete* etc.“, dieselbe bilde sich nur partiell, wie durch Versuche festgestellt sei, aber über diese Methode verliert er weiter kein Wort mehr.

Von selbst wirft sich die Frage auf, wie es kommt, dass Kolbe die bei weitem wichtigere Bildungsweise der Salicylsäure so kurz behandelt; hat derselbe diese Methode etwa nicht ausführlich publiciren wollen, um darauf 14 Jahre später, als diese Säure ein so wichtiges und gewinnbringendes Präparat wurde, ein Patent nehmen zu können, wie dieses von den Antragstellern geradezu supponirt wird? Oder ist etwa der Entdecker der Synthese der Salicylsäure ein so unpraktischer Mensch, dass er eine Methode, durch welche dieser chemische Stoff um mehr als das 15fache billiger darzustellen war, in ihrem immensen Werth erst nach Decennien und erst als die Bedeutung desselben als technisches und medicinisches Präparat, **aber durch ihn selbst festgestellt war**, erkannte? — Auffallen muss es dann aber weiter, dass die gesammten Chemiker bis zum Jahre 1874 nur von der einen Darstellung der Salicylsäure aus Phenol vermittelst metallischem Natrium und Kohlensäure Notiz nehmen, die andere bei weitem wichtigere Synthese durch directe Einwirkung von Kohlensäure auf fertiges Phenol-Natrium aber todt schweigen. Denn nur von jener ist in den

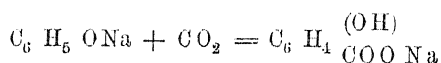
Lehrbüchern der Chemie, die vom Jahre 1860—1874 erschienen sind, die Rede, nie von der letzteren; conf. Lehrbuch der organischen Chemie von Dr. Gornp-Besanez vom Jahre 1868, 3. Aufl., pag. 520; Grundzüge der modernen Chemie von Naquet-Sell vom Jahre 1870, 2. Bd., pag. 621; Organische Chemie von Kekulé vom Jahre 1867, 3. Bd., pag. 8; Kurzes Lehrbuch der Chemie von Roscoe-Schorlemmer vom Jahre 1868, pag. 367; Lehrbuch der Kohlenstoffverbindungen von Schorlemmer vom Jahre 1874, pag. 446.

Man könnte wohl hierfür die Erklärung geben, dass die nur erwähnte Bildungsweise die allein theoretisch wichtige sei, die andere aber rein praktisches Interesse habe und deshalb in den Lehrbüchern nur die eine aufgeführt sei. Gesetzt, dieses wäre der Fall, wie kommt es dann aber, dass die vielen Chemiker, die in dem Zeitraum von 1866—1874 über Salicylsäure gearbeitet haben, sich einzig und allein nur diese Säure aus dem ätherischen Oel von Gaultheria procumbens darstellten und damit eine Gewinnung wählten, bei welcher das Pfund reiner Salicylsäure den Preis von 270 \mathcal{M} erlangte, wenn doch durch die Publikation von Kolbe in seinem Lehrbuch eine Darstellungsweise, wie die Petenten behaupten, bekannt war, nach welcher selbst ein noch wenig geübter Chemiker auf die einfachste Weise sich diese Säure um 15 \mathcal{M} und noch weniger darstellen konnte? Wie ist ferner das Bestreben der Chemiker zu erklären, die Methode von Kolbe zu verbessern, d. h. sie für die Praxis tauglicher und überhaupt verwerthbar zu machen, wie dieses in der Arbeit von Dr. Drechsel, „Ueber eine neue Bildungsweise der Salicylsäure“ (cf. Zeitschrift für Chemie 1865, pag. 580), hervortritt. Diese Arbeit ist deshalb so bemerkenswerth, weil dort im ersten Satz gesagt ist: *Schon vor mehreren Jahren zeigte Kolbe und Lautemann, dass man die Salicylsäure synthetisch darstellen könne sowohl durch Einwirkung von Kohlensäure auf Phenylsäure bei Gegenwart von Kalium und Natrium, als auch durch Erhitzen von fertig gebildetem Phenyl oxydnatron in einem Strom trockener Kohlensäure.* Drechsel ist Schüler von Professor Kolbe, man ist deshalb wohl berechtigt anzunehmen, dass ihm bekannt war, auf welche Weise sein Lehrer durch directe Einwirkung von Kohlensäure auf fertiges Phenol-Natrium Salicylsäure dargestellt hat, und wäre diese dasselbe Verfahren gewesen, das später patentirt wurde, dann hätte Drechsel sicher nicht Phenol mit doppeltkohlensaurem Natron und wenig Wasser in ein Rohr eingeschmolzen und auf 160° C. erhitzt, um Salicylsäure zu bekommen, wie er wirklich that.

Endlich ist hervorzuheben, dass alle Lehrbücher vom Jahre 1874 an, nachdem das patentirte Verfahren von Kolbe durch die englische Patent-Publikation bekannt war, nur dieses als das allein wichtige und zweckmässigste zur Darstellung von Salicylsäure aufführen und das alte aus Phenol, metallischem Natrium und Kohlensäure nur in zweiter Linie erwähnen (conf. Organische Chemie von Strecker, 6. Aufl., besorgt durch Wislicenus, vom Jahre 1874, pag. 957).

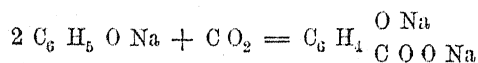
Alle diese speciell angeführten Erscheinungen finden ihre einfache Erklärung in der Thatsache, dass die Synthese der Salicylsäure durch die neue Entdeckung

von Professor Kolbe, worauf hin derselbe sich ein Patent für Sachsen, sowie fast für alle civilisirten Staaten erwarb, in eine neue Phase getreten war, denn diese wesentlich modificirte Methode der Darstellung der Salicylsäure machte es einmal zuerst möglich, was früher **durchaus nicht der Fall war**, diese Säure aus dem billigen Phenol fabrikmässig so herzustellen, dass der Preis um das 15fache billiger als früher wurde, wo dieselbe nur aus dem von der Pflanze producirtten Gaultheria-Oel darzustellen war. Dann aber wurde, worauf ein **grosses Gewicht bei der Beurtheilung der vorliegenden Frage zu legen ist**, durch die neue Darstellungsmethode auch der ganze Process der Einwirkung der Kohlensäure auf Phenol-Natrium vom theoretischen Standpunkt aus **erst** vollständig aufgeklärt, indem man erkannte, dass die Bildung der Salicylsäure nicht in einer einfachen Addition der Kohlensäure zu dem Phenol-Natrium bestehe, wie Kolbe, gestützt auf seine früheren Methoden annahm und mit ihm alle Chemiker bis zum Jahre 1874 (cf. alle die oben schon citirten Lehrbücher), eine Annahme, die durch die Reactions-Gleichung in allen Lehrbüchern Ausdruck fand:

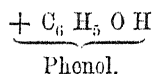


Phenol-Natrium. **Salicylsaures Natron,**

sondern, dass zwei Moleküle Phenol-Natrium mit einem Molekül Kohlensäure in Wechselwirkung treten, wobei sogenanntes basisches salicylsaures Natron und ein freies Molekül Phenol auftreten, die Reactionsgleichung dieses Processes, der durch die **neue** Entdeckung Kolbe's der Wissenschaft klar gelegt wurde, hat demnach nachstehende Form:



Phenol-Natrium. **basisch salicylsaures**
Natron.



Dieses ist zuerst von Kolbe in seinem Aufsatz über die neue Darstellungsmethode der Salicylsäure, in welchem er die Chemiker mit seiner aber schon überall patentirten Methode bekannt macht, genau dargelegt (conf. Journal für praktische Chemie, Bd. 10, pag. 89), und von da ab wird der Process in der chemischen Literatur (conf. Organische Chemie von Strecker, 6. Aufl., besorgt von Wislicenus, vom Jahre 1874, pag. 957) nur so interpretirt.

Nichts beweist schlagender die wesentliche Neuheit der jetzigen Darstellung der Salicylsäure und den Unterschied von den früheren Darstellungsmethoden, als diese wissenschaftliche Errungenschaft.

Wenn nun auch die bis jetzt angeführten Thatsachen unzweideutig dafür sprechen, dass mit der bestrittenen neuen Darstellung der Salicylsäure im Jahre 1874 ein Umschwung in der Rolle, welche dieser Stoff bisher in der

wissenschaftlichen wie in der angewandten Chemie spielte, eintrat, so lässt sich dieser Umstand auch auf die Weise erklären, wie dieses in der That die Vertreter der Actiengesellschaft der chemischen Fabrik in Berlin thuu, dass dieser Umschwung nicht veranlasst sei durch die genannte Darstellungsmethode, sondern durch die Feststellung ihrer medicinischen und antiseptischen Wirkung, nur desshalb sei die allgemeine Aufmerksamkeit auf dieses Präparat gelenkt worden und namentlich läge hierin der Beweggrund, dass Kolbe sein altes vor 14 Jahren entdecktes Verfahren der Darstellung der Säure als angeblich neu sich hätte patentiren lassen.

Diese Erklärung ist aber nur möglich mit Hintenaussetzung aller und jeder chronologischen Verhältnisse, denn Kolbe liess sich zuerst in Sachsen am 12. Februar, dann in England am 15. Februar und ferner am 16. April in Preussen 1874 sein Verfahren patentiren. Alle Chemiker schüttelten verwundert den Kopf, denn man fragte sich, was soll ein Patent auf einen Stoff, der bislang nur eine beschränkte Anwendung in den chemischen Laboratorien hatte, für einen Gewinn bringen, alle aber waren gespannt, die neue Methode kennen zu lernen, denn jeder Fachmann wusste, dass mit den bisher bekannten Darstellungsmethoden keine fabrikmässige Production der Salicylsäure möglich war. Da trat Kolbe mit seinem Aufsatz in dem von ihm redigirten Journal für praktische Chemie (Bd. 10, pag. 89), der vom Juli 1874 datirt ist, hervor, in welchem er einmal die wesentliche Charakteristik der neuen Methode und den Weg, wie er durch wissenschaftliche Forschung zu derselben gelangt war, offen klar legte, dann aber auch angab, dass er vermuthet habe, gestützt auf die Thatsachen, dass die Salicylsäure sich leicht in Kohlensäure und Phenol spalten lasse, dieselbe könne, wie das Phenol, selbst den Gährungs- und Fäulnissprocess aufhalten, und dass diese Vermuthung sich in ganz überraschender Weise verwirklicht habe. Er liefert in dem Aufsatz die Belege,

- 1) dass Salicylsäure die Spaltung des Amygdalins durch Emulsin verhinderte;
- 2) dass Traubenzucker, durch Hefe in Gährung versetzt, bei Zusatz von Salicylsäure aufhöre zu gähren;
- 3) dass wenig Salicylsäure genüge, um offen der Luft ausgesetztes Bier zu conserviren;
- 4) theilt er mit, Professor Thiersch habe auf seine Veranlassung Wunden mit Salicylsäure behandelt und dabei festgestellt, dass dieselben primär ohne jede Eiterung geheilt wären.

Nach dieser Veröffentlichung, die allgemeines Aufsehen machte, folgten nun die verschiedenen Versuche, die Wirkung der Salicylsäure in der Inneren Medicin, in der Chirurgie, in der Gährungs-Chemie etc. festzustellen, und von diesem Tag an war die Salicylsäure ein allgemein gebrauchtes Präparat. Kolbe hat also **zuerst** die leichte und billige Darstellung gefunden, wodurch allein die vielseitige Anwendung der Salicylsäure möglich war und **dann auch** den Weg gewiesen, in welcher Weise die Säure nutzbringend zu verwenden ist. Eine voll-

ständige Entstellung der Thatsachen ist es deshalb, zu behaupten, die Anwendung der Säure wäre bekannt geworden und da habe Kolbe in gewinnstüchtiger Absicht eine alte Methode sich patentiren lassen.

Professor Kolbe hat sein Verfahren in dem angeführten Artikel seines Journals im wesentlichen publicirt und dasselbe der ganzen chemischen Welt gegenüber als **neu** und **eigenthümlich** hingestellt, kein Chemiker hat es aber unternommen, ihm den Vorwurf zu machen, dass er alte längst bekannte und in seinem Lehrbuch mitgetheilte Thatsachen wieder aufwärme, im Gegentheil wurde sowohl die Methode als auch die wissenschaftliche Interpretation, wie dieses schon vorher bewiesen ist, als eine neue Errungenschaft der Chemie aufgenommen. Diese Thatsache und die weitere, dass das Darstellungs-Verfahren der Salicylsäure in allen Ländern, wo eine genaue Prüfung der Patentgesuche bezüglich ihrer Neuheit durch Sachverständige streng vorgeschrieben ist, ohne jeden Anstand patentirt wurde, müssen jedem Unbefangenen die Ueberzeugung geben, dass die Behauptung, Kolbe habe dieses sein Verfahren schon vor 14 Jahren in seinem Lehrbuch, welches jedem Chemiker, der auf wissenschaftliche Bildung Anspruch machen will, bekannt sein muss, publicirt, vollkommen grundlos sein muss.

Aber dennoch steht der viel besagte Satz:

„Dass das fertig gebildete Phenyloxyd-Natron, wenn man es in einem Strom trockener Kohlensäure erhitzt, sich partiell in salicylsaures Natron umwandelt, ist durch Versuche erwiesen,“

in diesem Lehrbuch, und nicht zu leugnen ist ferner, dass man mit diesem Satz im Allgemeinen auch die neue Methode beschreiben kann; wenn also nachgewiesen werden könnte, dass Kolbe damals bei seinen Versuchen, auf die sich der Satz stützt, gerade so operirt hätte, wie jetzt bei seiner neuen Darstellungs-Methode, dann wäre die Methode als schon in ihren Einzelheiten beschrieben nicht **neu** und **nicht patentfähig**. Zum Glück sind die Versuche in all' ihren Einzelheiten der ganzen chemischen Welt bekannt und dieselben müssten auch Jedem bekannt sein, der mit dem ernstesten Willen, sich gut zu instruiren, den Artikel über die Salicylsäure im Lehrbuch von Kolbe gelesen hat, denn dort verweist mit grossen deutlichen Lettern durch die Zahl 4 nach dem Worte „zusammensetzen“ der Verfasser auf seine Original-Abhandlung (Annalen der Chemie. Bd. 115. S. 201) als die Quelle, wo die ausführlichen Mittheilungen über die gesammten Versuche seiner Synthese der Salicylsäure zu finden ist, hin. Ein Lehrbuch giebt ja nur das Resumé über die Resultate, die in den einzelnen ausführlichen Abhandlungen niedergelegt sind, zur genauen Orientirung sind in allen Wissenschaften aber diese Original-Abhandlungen die alleinige Quelle. Folgt man dann auch in dieser Streitfrage dem so deutlichen Fingerzeig, den Kolbe gegeben hat, so löst sich jeder Widerspruch und auch der geringste Zweifel auf.

Zunächst finden wir in dieser Abhandlung eine genaue Beschreibung der Darstellung der Salicylsäure aus Phenol, **metallischem** Natrium und Kohlensäure

und diese Beschreibung gibt auch fast mit denselben Worten wie das Lehrbuch die Beschreibung der Reindarstellung der so gewonnenen Salicylsäure. Hätten desshalb die Antragsteller sich die Mühe genommen die Original-Abhandlung nachzusehen, dann wäre ihre falsche Auffassung, die Beschreibung auf die Salicylsäure zu beziehen, die durch directe Einwirkung von Kohlensäure auf fertiges Phenol-Natrium entsteht, unmöglich gewesen.

Auf S. 203 vom ersten Absatz an legt nun Kolbe in den einfachsten dürrsten Worten Rechenschaft ab von seinen Versuchen Salicylsäure aus fertigem Phenyl oxyd-Natron (Phenol-Natrium) darzustellen. Er sagt wie folgt:

„Die Salicylsäure bildet sich auch, wenn man in eine klare Lösung von Phenyl oxyd-Natron (durch Auflösen von Natrium in Phenyl oxydhydrat bereitet) in Phenyl oxydhydrat unter Erwärmen Kohlensäure leitet. Doch entsteht unter diesen Verhältnissen nur wenig, jedenfalls viel weniger Salicylsäure als nach dem erst beschriebenen Verfahren.“

Dieses ist der Versuch auf den sich der Satz in seinem Lehrbuch bezieht und da er ein so ungünstiges Resultat lieferte, so wird diese Darstellung nur mit den kurzen Worten im Lehrbuch erwähnt und die Chemiker nahmen als zu erfolglos keine weitere Notiz von dieser Methode. Unbenommen ist es natürlich jeder Fabrik und speciell der chemischen Fabrik auf Actien in Berlin, nach dieser Methode Salicylsäure zu gewinnen.

Wie wesentlich verschieden ist aber die neue Methode von der eben beschriebenen; Kolbe stellt sich **absolut trockenes** Phenol-Natrium dar, erhitzt dieses auf eine bestimmte Temperatur und leitet über diese **trockene heisse** Substanz absolut trockene heisse Kohlensäure. Jetzt durch diese so ganz veränderte Methode wird ihm einmal klar, dass nicht die Kohlensäure einfach absorbiert wird, sondern, dass bei der Reaction die Hälfte des Phenols aus Phenol-Natrium frei und nur die andere Hälfte in Salicylsäure umgewandelt wird, ein Umstand der ihm nach dem früheren Verfahren ganz verborgen bleiben musste, nächst dem so wichtigen wissenschaftlichen Resultat stellt er aber fest, dass diese Methode höchst ausgiebig, und technisch verwerthbar sei. So hatte also der Forscher, dem **einzig** und **allein** die Synthese der Salicylsäure in ihren verschiedenen Phasen zu danken ist, schliesslich auch den wohlverdienten Lohn; denn es bedarf wohl nach der Mittheilung des früheren Verfahrens über die Darstellung der Salicylsäure aus fertig gebildetem Phenol-Natrium und der Darlegung der jetzigen neuen und patentirten Methode keiner Worte mehr, die Unterschiede beider auseinanderzusetzen.

Für den Laien muss es überraschen, dass nicht schon früher der so nah liegende Versuch, das Phenol-Natrium im reinen trockenen Zustande ohne freies Phenol als Verdünnungsmittel, dem Einfluss der Kohlensäure auszusetzen, angestellt wurde, Thatsache ist es aber, dass **das vorher nie geschehen ist**, und es wiederholt sich hier bei der Entdeckung der Salicylsäure die einfache Erscheinung

wie bei so vielen anderen grossen und weittragenden Beobachtungen, dass jeder sich sagt, das hättest du auch machen können.

In Erwägung nun aller dieser Umstände, und ins Besondere der Thatsache, dass alle vor dem Jahr 1874 von Geh. Hofrath Professor Kolbe in Leipzig über die Darstellung der Salicylsäure veröffentlichten Mittheilungen und Beobachtungen sich **wesentlich** von seiner neuen Darstellungsmethode unterscheiden, hält die technische Deputation das früher von einem ihrer Mitglieder abgegebene Gutachten über die Patentfähigkeit dieser Methode für vollkommen gerechtfertigt, und ist der Ansicht, dass der Antrag der chemischen Fabrik auf Actien (vorm. Schering) in Berlin auf Aufhebung des Patentes, welches dem Herrn Geh. Hofrath, Professor Kolbe am 12. Februar 1874 „auf eine künstliche Darstellung von Salicylsäure ertheilt ist“, weil er durch keinen stichhaltigen Nachweis begründet wurde, abzuweisen sei.

Dresden, den 28. November 1876.

In R. v. Zahn's Verlag in Dresden erschien soeben:

Chemiker-Kalender.

Jahrbuch und Notizbuch für den theoretischen und praktischen
Chemiker, Fabrikanten, Bierbrauer, Branntweinbrenner,
Zuckerfabrikanten u. s. w.,

enthaltend eine gedrängte Sammlung der wichtigsten Tabellen, Formeln und Resultate aus dem Gebiete der gesammten Chemie und chemischen Technik, Statistik der chem. u. techn. Lehrinstitute Deutschlands u. Oesterreichs nebst prakt. Notizbuch,


herausgegeben von

Dr. F. Bemmeltz.

III. Jahrgang. 1877.

Elegant in Leinwand in Briefaschenformat gebunden mit Tasche.

Preis 3 Mark 50 Pf.

 Zu beziehen durch jede solide Buchhandlung. 